

2 GB 2148 117

G. Harzin

S

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 552 308

(21) N° d'enregistrement national :

84 14851

(51) Int Cl⁴ : A 23 L 2/40.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27 septembre 1984.

(30) Priorité : AT, 28 septembre 1983, n° 3450/83, et DE,
21 septembre 1984, n° P 34 34 774.7.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 29 mars 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : GERGELY Gerhard. — AT.

(72) Inventeur(s) : Gerhard Gergely.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Robert Bloch.

(54) Mélange effervescent convenant en particulier pour des comprimés effervescents, comprimés effervescents préparés à l'aide de ce mélange et procédé pour sa préparation.

(57) Mélange effervescent utilisable en particulier dans des comprimés, comprimés contenant ce mélange, et procédé de préparation du mélange.

Le mélange effervescent contient au moins un acide organique solide cristallisé et au moins un carbonate libérant du CO₂ dans la réaction avec l'acide organique et se caractérise en ce que les cristaux de l'acide portent un revêtement contenant du carbonate de calcium et qui adhère à la surface des cristaux d'acide grâce à la couche de liaison formée par réaction partielle du carbonate de calcium du revêtement avec une couche superficielle de chaque cristal d'acide. On prépare le mélange en chauffant l'acide organique dans de l'éthanol et de l'eau à 60 °C environ dans un mélangeur sous une pression d'environ 0,1 bar ou inférieure et en introduisant le carbonate de calcium qu'on laisse réagir jusqu'à ce que la pression soit remontée jusqu'à 0,9 bar environ.

FR 2 552 308 - A1

D

L'invention concerne un mélange effervescent convenant en particulier pour des comprimés effervescents, ce mélange contenant au moins un acide organique solide cristallisé et au moins un carbonate libérant du CO_2 par réaction avec l'acide organique, un comprimé effervescent préparé à l'aide de ce mélange et un procédé pour la préparation de ce mélange.

On sait que le principe des comprimés effervescents consiste en la réaction d'un acide organique, par exemple l'acide citrique, l'acide tartrique, avec une substance libérant du CO_2 , par exemple du bicarbonate de sodium, du carbonate de sodium, du bicarbonate ou du carbonate de potassium. On a souvent reproché à ce type de comprimé une proportion excessive d'ions sodium et on souhaiterait disposer d'un système effervescent contenant moins d'ions sodium ou même aussi peu que possible d'ions sodium. L'utilisation du bicarbonate ou du carbonate de potassium seul se heurte à des inconvénients : ces substances ont un goût savonneux désagréable et la sensibilité à l'humidité des sels de potassium pose de gros problèmes techniques.

On souhaiterait donc trouver d'autres composés capables de libérer de l'acide carbonique, par exemple du carbonate de calcium ou du carbonate de magnésium. Le carbonate de calcium qui serait le produit de choix ne peut pas être utilisé ou ne peut être utilisé qu'avec difficulté car il réagit extrêmement lentement avec les acides organiques et donne des compositions effervescentes dont la dissolution est beaucoup trop longue.

L'invention vise à la mise au point d'un mélange effervescent, d'un procédé pour sa préparation et d'un comprimé effervescent préparé à l'aide de ce mélange dans lesquels la réaction d'effervescence entre des acides organiques, par exemple l'acide citrique, et le carbonate de calcium serait accélérée au point de donner des durées de dissolution acceptables, et des comprimés effervescents stables à la conservation.

D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description ci-après.

Ces buts ont été atteints conformément à l'invention dans un mélange effervescent du type décrit ci-dessus en appliquant sur les cristaux de l'acide un revêtement contenant du carbonate de calcium qui adhère à leur surface grâce à une couche de liaison formée par une réaction partielle de la matière de revêtement contenant le carbonate de calcium avec une couche superficielle de chaque cristal d'acide.

De préférence, la couche de liaison recouvre au moins 80 en particulier au moins 95 % de la surface des cristaux d'acide. Du fait de ce revêtement total et de l'accrochage du carbonate de calcium sur la surface, se produit la brusque réaction inattendue entre l'acide, par exemple l'acide citrique, et le carbonate de calcium, qui, autrement, se déroulerait beaucoup plus lentement. En outre, du fait de ce profond recouvrement des cristaux d'acide, il se produit une passivation sûre de ceux-ci à l'égard de l'humidité ambiante. Un effet particulier, résultant de cette caractéristique, est qu'il n'y a besoin d'aucun liant étranger pour la constitution du système, donc que l'adhérence des composants est obtenue seulement par la couche de liaison indiquée plus haut.

La grosseur de grain du carbonate de calcium est d'un ordre de grandeur plus faible que celle des cristaux d'acide afin d'obtenir un revêtement le plus cohérent possible sur les cristaux d'acide.

La couche de liaison est avantageusement constituée d'au maximum 5 % en poids, en particulier d'au maximum 2 % en poids du carbonate de calcium sous forme du sel d'acide, pour disposer de la plus grande quantité possible de carbonate de calcium pour la réaction d'effervescence.

La composante carbonate de calcium du mélange effervescent a avantageusement une grosseur de particules d'au maximum 20 microns, parce qu'alors la surface de réaction du carbonate de calcium est très grande et on obtient

une vitesse de réaction comparable à celle du carbonate de sodium.

5 Quoique le matériau de revêtement est avantageusement constitué exclusivement de carbonate de calcium, il peut, en outre, contenir encore de l'hydrogénocarbonate de sodium et/ou de potassium, ce faisant, contient, selon une autre caractéristique de l'invention, une couche essentiellement de sel de potassium et/ou de sodium et l'autre couche essentiellement de sel de calcium.

10 Selon l'invention, il est encore prévu que le revêtement possède une couche de carbonate de calcium ayant réagi à la surface des cristaux d'acide sur la couche de liaison, et une couche d'hydrogénocarbonate de potassium adhérent à la précédente.

15 Etant donné que dans le mélange effervescent la couche de liaison remplace le liant utilisé habituellement dans la technologie des poudres, on a aussi la possibilité d'utiliser cette couche de liaison pour le dépôt de matières minérales et/ou de vitamines.

20 La tablette effervescente proposée par l'invention est préparée en utilisant le mélange effervescent revendiqué.

25 Selon une autre caractéristique, la tablette effervescente contient, en outre, encore des matières minérales et/ou des vitamines vitales.

L'invention prévoit, en outre, l'utilisation de telles tablettes effervescentes pour la minéralisation des boissons non alcoolisées.

30 L'utilisation des tablettes effervescentes selon l'invention pour la minéralisation des boissons dites "soft drinks" s'est amplifiée dans une très grande mesure, car par les soft drinks très fortement sucrés et partiellement pauvres en sels minéraux indiqués, en même temps que l'utilisation accrue de sel de cuisine (chlorure de sodium), il se produit un appauvrissement
35 croissant de l'organisme en minéraux vitaux. Il devient donc possible, grâce aux tablettes effervescentes de l'invention, avec une teneur nulle ou très faible en ions

sodium, d'introduire facilement dans un soft drink de grandes quantités d'ions vitaux calcium, magnésium, potassium et autres.

Le comprimé effervescent peut encore contenir
5 un mélange effervescent consistant en un revêtement, exempt d'ions sodium, et qui est constitué d'une première couche contenant du carbonate de calcium, d'une deuxième couche contenant du bicarbonate de potassium et d'une troisième
10 couche contenant de l'acide fumarique, et de l'acide acétylsalicylique.

L'invention propose encore une tablette effervescente qui est caractérisée par une structure à plusieurs couches, de préférence deux couches, de compositions différentes.

15 Il peut être prévu ici que seulement une des couches de tablette contient le mélange effervescent selon l'une des revendications 1 à 8.

Il peut également être prévu qu'une des couches de tablette dépourvu de mélange effervescent contient au
20 moins un des principes actifs.

L'invention propose en outre éventuellement que l'une des couches de tablette contient du paracétamol et une des couches de tablette de l'acide acétylsalicylique.

25 Le procédé selon l'invention pour préparer un mélange effervescent, procédé dans lequel on mélange entre eux et on met à l'état granuleux ~~le~~ ou les acides organiques et le ou les carbonates dans une machine à mélanger sous vide par utilisation d'un mélange d'éthanol et d'eau
30 se caractérise en ce que l'on mélange d'abord une partie du ou des acides organiques et une partie du mélange d'éthanol et d'eau à une température d'environ 60°C sous une pression d'environ 0,1 bar ou moins, en ce que l'on aspire ensuite le carbonate de calcium et, dans au moins
35 un premier stade de réaction partielle, on procède à la réaction partielle du carbonate de calcium avec les cristaux d'acide jusqu'à ce que la pression ait monté à environ 0,9 bar sous l'action du CO₂ gazeux qui se dégage

dans la réaction partielle.

On peut alors, après revêtement des cristaux d'acide par le carbonate de calcium, ajouter le reste du ou des acides organiques et le bicarbonate de potassium et le reste du mélange d'alcool et d'eau et réaliser une nouvelle réaction partielle dans les conditions de température et de pression du premier stade de réaction partielle.

On peut encore opérer conformément à l'invention de la manière suivante, spécialement pour la préparation d'un mélange effervescent convenant pour des comprimés effervescents qui contiennent de l'acide salicylique : après revêtement des cristaux d'acide par le carbonate de calcium, on réalise une deuxième réaction partielle en ajoutant le bicarbonate de potassium et les constituants restants puis, après séchage à environ 0,9 bar, on revêt les granulés obtenus d'acide fumarique à l'état micronisé.

L'invention est basée sur la découverte surprenante que l'on peut accélérer la réaction effervescente entre des acides organiques, par exemple l'acide citrique, et le carbonate de calcium, en revêtant les cristaux d'acide par le carbonate de calcium et en créant ainsi un contact intime entre le carbonate de calcium et l'acide citrique à la surface des cristaux. On augmente ainsi la vitesse de réaction entre l'acide et le carbonate de calcium, jusqu'à un niveau comparable à la vitesse de réaction des carbonate et bicarbonate de métaux alcalins.

A cet effet, il faut utiliser un liant qui, dans le cas présent, est le produit d'une réaction partielle d'environ 5 à 10 % du carbonate de calcium à la surface de l'acide, par exemple de l'acide citrique, avec formation du sel de calcium correspondant à l'acide. La réaction superficielle entre le carbonate de calcium et l'acide, par exemple l'acide citrique sert à fixer soli-

dement le carbonate de calcium à la surface de l'acide de sorte que, même après d'autres opérations de mélange, il ne puisse plus se produire de séparation.

Pour réaliser cette liaison, on opère avantageusement de la manière suivante : on humidifie les cristaux d'acide citrique par exemple à des dimensions variées, par exemple de 50 μm à 500 μm , par un mélange d'alcool et d'eau puis, dans une machine à mélanger sous vide par exemple, on fait un vide de 500 mbar, on aspire le carbonate de calcium et on commence à mélanger sous le vide de 500 mbar, de préférence dans un agitateur oscillant autour de son axe horizontal et agitant à tout moment dans le sens inverse de la pesanteur. Sous l'action de ce mouvement de mélange à trois dimensions, tous les cristaux d'acide citrique humidifiés au préalable sont mis en contact avec le carbonate de calcium, et la réaction qui se déclenche peut être suivie par la chute du vide mesurée au manomètre de la machine sous vide. Lorsqu'une certaine quantité de gaz s'est dégagée, on arrête la réaction en appliquant le vide complet, et la couche de citrate monocalcique formée sert alors de liant pour le carbonate de calcium collé à la surface par l'humidité. En éliminant ensuite cette humidité, on obtient un produit stable mécaniquement et chimiquement.

En opérant de cette manière, on peut incorporer des quantités de carbonate de calcium correspondant à peu près à la quantité stochiométrique d'une mole d'acide citrique pour une mole de carbonate de calcium, mais 5 à 10 % seulement de cette mole de carbonate de calcium réagissent.

La préparation sous vide permet pour la première fois une commande précise et à tout moment voulu une terminaison exacte de la réaction ainsi qu'une reproductibilité précise du procédé, une vitesse d'agitation lente correspondante conduisant à une structure non perturbée du système et non une destruction, comme ce serait le cas avec d'autres procédés, par exemple le séchage en couche en mou-

vement turbulent. En particulier, grâce à la préparation sous vide, on peut assurer que, comme indiqué déjà ci-dessus, la tablette effervescente finie sans sodium ou pauvre en sodium est dissoute aussi rapidement qu'une
5 tablette usuelle à base d'hydrogénocarbonate de sodium et en outre beaucoup moins sensible à l'humidité.

Le produit obtenu peut alors être utilisé en tant que mélange effervescent ; on peut introduire certaines quantités de bicarbonate de calcium ou de carbonate
10 de potassium et même des petites quantités de carbonate de sodium selon les limitations fixées par les désignations "à faible teneur en sodium" ou "à très faible teneur en sodium".

Pour le choix des acides organiques, il faut
15 veiller à éviter les acides qui donnent des sels de calcium insolubles, comme l'acide tartrique par exemple. Par contre, on peut utiliser l'acide malique, l'acide fumarique et l'acide adipique entre autres.

Il est évident que les tablettes effervescentes selon l'invention peuvent contenir d'autres additifs
20 usuels, tels que, par exemple, des diluants inertes, par exemple le manitol ou similaire.

Des procédés et appareillages convenant tout particulièrement à la préparation des mélanges efferves-
25 cents selon l'invention sont décrits dans le brevet autrichien 376 147 (demande A 6109/80).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples les indications de parties et de pourcentages s'entendent
30 en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1.-

On mélange 22 parties d'acide citrique en grains de 0,4 à 0,6 mm et 43 parties d'acide citrique en grains de 0,1 mm, on chauffe à 40°C et on ajoute 10 parties

d'éthanol à 50 %. Après 5 min de mélange oscillant, on fait un vide de 500 mbar et on introduit 20 parties de carbonate de calcium micronisé. On fait à nouveau le vide sans agiter et lorsqu'on atteint un vide de 500 mbar, on soumet à un mélange oscillant et on ferme la soupape conduisant à la pompe à vide. En raison de la réaction qui se produit, le vide baisse lentement ; lorsqu'on atteint 200 mbar, on applique le vide complet. A partir de la différence de volume libre et de la différence de pression, on calcule un taux de conversion d'environ 4 % de la quantité de carbonate de calcium introduite en citrate monocalcique.

Lorsqu'on atteint 800 mbar, on arrête l'agitation et on sèche jusqu'à 10 mbar en agitant de temps à autre.

On peut mélanger au produit obtenu jusqu'à 80 parties de bicarbonate de potassium et jusqu'à 30 parties de carbonate de sodium.

Cependant, le produit obtenu, seul, donne des comprimés effervescents utilisables.

Ce type de produit convient tout particulièrement à la préparation de comprimés effervescents contenant de fortes doses d'acide acétylsalicylique et qui, dans le cas d'administrations répétées, contiennent une quantité bien équilibrée d'ions alcalins et d'ions alcalino terreux alors qu'auparavant, il fallait une très grande quantité d'ions sodium pour réaliser l'effervescence.

EXEMPLE 2.

On mélange 22 parties d'acide citrique en grains d'un ordre de grandeur de 0,5 mm avec 88 parties d'acide citrique en grains de 0,1 mm et on humidifie par 20 parties d'un mélange éthanol/eau. On introduit 22 parties de carbonate de calcium et, après séchage, on ajoute 60 parties de bicarbonate de potassium et 10 parties de carbonate de sodium.

Selon la quantité d'acide acétylsalicylique qu'on veut incorporer, on peut encore introduire jusqu'à

40 parties de lactose qui dilue le mélange effervescent, d'ou une meilleure stabilité de l'acide acétylsalicylique. On peut préparer à cette composition des comprimés effervescents de 4 g qui peuvent contenir jusqu'à 1 g d'acide acétylsalicylique en tant que dose individuelle.

EXEMPLE 3.

On mélange 40 parties d'acide citrique engrains de 0,7 mm avec 30 parties d'acide ascorbique et en ajoutant encore 45 parties d'acide citrique en poudre.

On humidifie également par 25 parties d'un mélange de 70 % d'éthanol et 30 % d'eau et on fait réagir avec 25 parties de carbonate de calcium comme décrit dans l'exemple 1.

Après séchage à 10 mbar, on ajoute 80 parties de bicarbonate de potassium et 60 parties de lactose en grains de 0,2 mm et on met en comprimés à la presse.

Ces comprimés effervescents de vitamine C, à faible teneur en sodium ont une vitesse de dissolution qui est à peu près la même que celle de comprimés préparés avec du bicarbonate de sodium.

EXEMPLE 4.

On mélange 22 parties en poids d'acide citrique, de grosseur de grains comprise entre 0,4 et 0,6 mm et 30 parties en poids d'acide citrique d'une grosseur de grains de 0,1 mm, on les chauffe à 40°C et on les additionne d'une solution de 13 parties en poids de Δ -lactone d'acide gluconique dans 5 parties en poids d'eau. On fait réagir selon l'exemple 1 et on sèche comme indiqué dans l'exemple 1.

L'addition de Δ -lactone d'acide gluconique, grâce auquel 1 partie en poids de lactone sont transformées en acide gluconique, présente l'avantage que la vitesse de dissolution de ce système est accélérée en empêchant, grâce au pH différent de l'acide citrique et de l'acide gluconique, le tamponage en surface retardateur de la réaction.

EXEMPLE 5.

Dans un mélangeur sous vide, on humidifie 200 parties d'acide citrique cristallisé par 5 parties d'éthanol et 5 parties d'eau et on chauffe à 60°C. On aspire ensuite 30 parties de carbonate de calcium et on
5 laisse le mélange réagir en évacuant d'abord à 100 mbar environ en laissant le CO₂ gazeux libéré dans la réaction remplir jusqu'à 900 mbar l'espace libre du mélangeur sous vide.

On répète une deuxième fois le dégagement de
10 gaz puis on arrête par application du vide.

On ajoute ensuite 10 parties de bicarbonate de potassium et encore 20 parties d'acide citrique et on répète la passivation par 2 parties d'éthanol et 1 partie d'eau.

15 On obtient de cette manière un mélange effervescent passivé qui consiste en carbonate de calcium qui a réagi en partie et bicarbonate de potassium et possède une stabilité remarquable à l'humidité.

A ce mélange de base effervescent, on peut
20 encore ajouter les quantités de bicarbonate de sodium autorisées par les règlements pour les produits à faible teneur en sodium. Avec un mélange courant de vitamines, ce mélange donne un mélange final pour comprimés effervescents qui se comprime bien à la presse et qui a une
25 teneur extrêmement basse en ions sodium.

EXEMPLE 6

On chauffe à 60°C 150 parties d'acide ascorbique (vitamine C) et 130 parties d'acide citrique avec 6 parties d'éthanol et 3 parties d'eau et on traite par
30 22 parties de carbonate de calcium comme décrit dans l'exemple 1. Dans ce cas, on laisse également l'acide ascorbique réagir en surface avec le carbonate de calcium car on accroît ainsi dans une mesure considérable la stabilité du mélange; en effet, l'acide ascorbique, qui a
35 un bas pH et/est très soluble dans l'eau, est ainsi passivé

en surface et donc rendu peu réactif.

On fait encore réagir avec 10 parties de bicarbonate de potassium et 10 parties d'acide citrique, de sorte que tous les sites superficiels libres des acides sont passivés par la réaction superficielle avec formation de sels de calcium ou de potassium respectivement. Dans cet exemple également, on sèche vers la fin à un niveau d'au moins 20 mbar ; on peut ajouter à sec, de manière connue en soi, des substances aromatisantes et/colorants puis passer à la presse.

EXEMPLE 7

La préparation de comprimés effervescents contenant de l'acide salicylique et à faible teneur en sodium offre certaines difficultés :

On humidifie 68 parties d'acide citrique par 2 parties d'éthanol et 1 partie d'eau, on chauffe à 60°C et on fait réagir avec 20 parties de carbonate de calcium.

Immédiatement après, on fait réagir, en une fois, 40 parties de bicarbonate de potassium en utilisant de préférence, au début de la réaction, 2 parties d'éthanol à 70 %.

Après séchage partiel, il faut ajouter 20 parties d'acide fumarique à l'état micronisé afin de revêtir de cet acide les sites éventuellement encore libres des autres réactifs. On parvient à ce résultat d'une manière particulièrement élégante en séchant, après les réactions précédentes, jusqu'à un niveau limité vide, par exemple 90 mbar, de sorte qu'il subsiste une légère humidité résiduelle qui contribue à fixer l'acide fumarique micronisé en surface.

Ce mélange est miscible avec l'acide salicylique dans un rapport allant jusqu'à 2 : 1 et donne alors des comprimés effervescents durs qui se désagrègent rapidement, ne contiennent pas du tout d'ions sodium et se distinguent par une faible saponification de l'acide salicylique libre même après conservation prolongée.

Naturellement, et selon les règlements applicables, on peut améliorer la vitesse de désagréation en ajoutant des petites quantités de bicarbonate de sodium. On peut également introduire dans les comprimés effervescents des diluants inertes, par exemple du mannitol, ce qui conduit à des durées de désagréation plus courtes et à des meilleures stabilités. Un rapport de 1 : 1 entre le mannitol et le mélange effervescent conduit encore à des mélanges effervescents qui sont stables mais se désagrègent rapidement.

EXEMPLE 8.-

Selon le procédé de l'invention, on peut également préparer des tablettes effervescentes plus compliquées, comme cela est avantageux en particulier lorsqu'il s'agit de matière incompatible. Par exemple il est possible de réunir en une tablette effervescente à deux couches le système incompatible paracétamol/acide acétylsalicylique, de la manière suivante :

68 parties d'acide citrique avec 2 parties d'éthanol sont imprégnées d'une partie d'eau, chauffées à 60° et mises en réaction, comme indiqué dans l'exemple 6, avec 20 parties de carbonate de calcium.

Avant l'arrêt de la réaction, on introduit dans ce cas 20 parties de paracétamol qui se dépose immédiatement en surface, en raison de la force de liaison adhérente du nitrate de calcium créé. Seulement ensuite, on sèche le produit sous vide et on met en oeuvre ensuite la réaction en faisant réagir 40 parties d'hydrogénocarbonate de potassium, une fois, avec 2 parties d'éthanol à 70 %. Ici aussi, après le séchage partiel jusque par exemple seulement 100 mbar, on ajoute 20 parties d'acide fumarique sous forme micronisée.

On peut presser la base ainsi obtenue, pour une tablette effervescente de paracétamol, sous forme d'une tablette à deux couches avec un mélange final en proportion donnée, comme sous l'exemple 7 (tablette effervescente d'acide acétylsalicylique), grâce à quoi, avec la tablette à deux couches, on ne perd qu'environ 0,8 % de

l'acide acétylsalicylique sous forme d'acide salicylique libre, retournant sur la couche limite pressée, entre les deux phases de la tablette à deux couches.

Par suite des propriétés effervescentes extraordinairement bonnes de la base paracétamol, on peut également prévoir de préparer une tablette à deux couches pour laquelle, par exemple, le mélange de base est préparé pour obtenir une tablette effervescente de 2,8 g et qui contient la quantité correspondante de paracétamol, après quoi on presse une deuxième couche, un mélange d'acide acétylsalicylique, constitué de 200 mg d'acide acétylsalicylique et 500 mg de lactose ordinaire, après quoi on obtient une tablette à deux couches d'un total 3,5 g. Bien que l'aspirine ici ne soit pas sous une forme effervescente, l'effet effervescent de la couche contenant le paracétamol suffit pour produire une solution totale de l'acide acétylsalicylique dans la tablette complète. L'avantage extraordinaire de ce système réside dans le fait que le paracétamol, dans la phase effervescente pauvre en Na, est parfaitement stable, alors que cesse les effets saponifiants aussi bien du paracétamol que du mélange effervescent libre de Na sur l'aspirine. De cette manière, il est possible de préparer des tablettes effervescentes jusqu'à présent non préparables avec des constituants incompatibles, au moyen d'une presse simple à tablettes à deux couches même pauvres en Na.

EXEMPLE 9.-

De manière décrite, il est possible également de préparer des tablettes effervescentes sans sodium ou pauvre en sodium et qui sont enrichies par des produits minéraux et des vitamines, par exemple du groupe B :

On chauffe à 60°C, 500 parties d'acide citrique, de préférence de grosseur de grains de 0,2 à 0,3 mm, avec 30 parties d'oxyde de magnésium et 150 parties de carbonate de calcium.

On introduit une solution de 40 parties d'acide citrique dans 20 parties d'eau et on fait réagir le mélange jusqu'à ce que l'espace supérieur évacué et qui cor-

respond en général en volume à la partie double de l'acide citrique soit rempli une fois avec du CO_2 .

5 Ensuite, on crée un vide poussé et on sèche à une valeur de 100 mbar. Sur ce mélange encore à humidité résiduelle, on amène alors par exemple 20 parties de sulfate de fer, 40 parties de citrate de potassium, 10 parties de chlorure de potassium et une quantité correspondante de vitamines des groupes B_1 , B_2 , B_p , et B_6 .

10 Grâce au mélange de base à humidité résiduelle, mais passivé, il se produit un accrochage des additifs, de sorte que, après la mise sous vide de la masse à 10, 20 mbar, on obtient un produit très stable, uniforme, coulant très bien et surtout très résistant à l'humidité de l'air.

15 Celui-ci peut être utilisé soit sous forme de granulés en sachets pour la production de boissons instantanées, pour le sport, ou bien il peut être pressé en tablettes effervescentes avec addition d'acide fumarique micronisé à 2 - 5 %.

20 Les caractéristiques de l'invention décrites précédemment, ou se trouvant dans les revendications, peuvent aussi bien être appliquées seules qu'en combinaison pour la mise en oeuvre de l'invention sous ces différentes formes.

Revendications

- 1.- Mélange effervescent convenant en particulier pour des comprimés effervescents, contenant au moins un acide organique solide cristallisé et au moins un carbonate libérant du CO_2 par réaction avec l'acide organique, caractérisé par le fait que les cristaux d'acide portent un revêtement contenant du carbonate de calcium qui adhère à leur surface grâce à une couche de liaison formée par réaction partielle de la matière de revêtement contenant du carbonate de calcium avec une couche superficielle du cristal d'acide.
- 2.- Mélange effervescent selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la couche de liaison est recouverte d'au moins 80, avantageusement d'au moins 95% de sa surface, par les cristaux d'acide.
- 3.- Mélange effervescent selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la grosseur de grains est d'un ordre de grandeur plus petit que celle des cristaux d'acide.
- 4.- Mélange effervescent selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la couche de liaison contient au maximum 5% en poids, avantageusement au maximum 2% en poids, du carbonate de calcium sous forme de sels d'acide.
- 5.- Mélange effervescent selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le revêtement est constitué de plusieurs couches.
- 6.- Mélange effervescent selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le matériau de revêtement contient en outre de l'hydrogénocarbonate de sodium et/ou de potassium.
- 7.- Mélange effervescent selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé par le fait qu'une couche contient essentiellement des sels de potassium et/ou de sodium et l'autre couche essentiellement des sels de calcium.
- 8.- Mélange effervescent selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le revêtement comprend une couche de carbonate de calcium qui a réagi en partie

et qui suit la couche de liaison à la surface des cristaux d'acide, et une couche de bicarbonate de potassium qui adhère sur la couche de carbonate de calcium.

5 9.- Mélange effervescent selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le carbonate de calcium présente une grosseur de particules d'au maximum 20 μ m.

10.- Tablette effervescente préparée à partir d'un mélange effervescent selon l'une des revendications 1 à 9.

10 11.- Tablette effervescente selon la revendication 10, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, encore des matières minérales et/ou des vitamines vitales.

15 12.- Tablette effervescente selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient un mélange effervescent avec un revêtement exempt d'ions sodium et consistant en une première couche contenant du carbonate de calcium, une deuxième couche contenant du bicarbonate de potassium et une troisième couche contenant de l'acide fumarique, et de l'acide acétysalicylique.

20 13.- Tablette effervescente selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'elle présente une structure constituée de plusieurs couches, de préférence deux, de compositions différentes.

25 14.- Tablette effervescente selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient seulement une couche de tablette du mélange effervescent selon l'une des revendications 1 à 8.

30 15.- Tablette effervescente selon la revendication 14, caractérisée par le fait qu'une couche de tablette dépourvue de mélange effervescent contient au moins un des principes actifs.

35 16.- Tablette effervescente selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'une des couches de tablette contient du paracétamol et une des couches de tablette contient de l'acide acétylsalicylique.

17.- Procédé de préparation d'un mélange effervescent selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel on mélange entre eux et on met à l'état granuleux le ou les acides

organiques et le ou les carbonates dans une machine à mélanger sous vide par utilisation d'un mélange d'éthanol et d'eau, caractérisé par le fait que l'on mélange d'abord une partie du ou des acides organiques et une partie du mélange d'éthanol et d'eau à 60°C environ sous une pression d'environ 0,1 bar ou moins; on aspire ensuite le carbonate de calcium et, dans au moins un premier stade de réaction partielle, on procède à la réaction partielle du carbonate de calcium avec les cristaux d'acides jusqu'à ce que la pression ait monté jusqu'à environ 0,9 bar sous l'action du CO₂ gazeux libéré dans la réaction partielle.

18.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que, après revêtement des cristaux d'acide par le carbonate de calcium, on procède à une nouvelle réaction partielle en ajoutant le reste du ou des acides organiques et le bicarbonate de potassium et le reste du mélange d'alcool et d'eau, dans les conditions de température et de pression du premier stade de réaction partielle.

19.- Procédé selon la revendication 18, pour la préparation d'un mélange effervescent convenant à la préparation du comprimé effervescent selon la revendication 12, caractérisé par le fait que, après revêtement des cristaux d'acide par le carbonate de calcium, on procède à une deuxième réaction partielle en ajoutant le bicarbonate de potassium et les constituants restants puis, après séchage à environ 0,9 bar, on revêt les granulés ainsi obtenus d'acide fumarique à l'état micronisé.

20.- Utilisation d'une tablette effervescente selon les revendications 10 et 11 pour la minéralisation de boissons douces (soft drinks).